

DERWENT-ACC-NO: 1989-090098

DERWENT-WEEK: 198912

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Vinyl!-carbazole polymer hologram - with
inorganic anti-reflection layer e.g. metal oxide silicon
nitride
and magnesium fluoride

PATENT-ASSIGNEE: CANON KK[CANO]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0196274 (August 7, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 01040878 A	February 13, 1989	N/A
004 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 01040878A	N/A	1987JP-0196274
August 7, 1987		

INT-CL (IPC): G02B001/10, G03H001/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01040878A

BASIC-ABSTRACT:

An antireflection layer is provided on the surface of a recording carrier in which volume-phase type hologram is recorded. The antireflection layer comprises pref. one or more of TiO₂, TaO₅, ZrO₂, HfO₂, SiO₂, Yb₂O₃, SiN₄, Al₂O₃, MgO or MgF₂.

ADVANTAGE - Volume-phase hologram having antireflection layer has colourless transparency and shows uniform diffraction efficiency and high resolution e.g. over 3,500 lines/mm. Since the layer is provided on the surface, generation of

ghost and flicker is eliminated, and the light efficiency is improved.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLYVINYL CARBAZOLE POLYMER HOLOGRAM INORGANIC ANTI REFLECT LAYER

METAL OXIDE SILICON NITRIDE MAGNESIUM FLUORIDE

DERWENT-CLASS: A89 G06 L03 P81 P84 V07

CPI-CODES: A04-D06; A11-C04B2; A12-L02E; G06-A; G06-D; G06-E; G06-F03C;

L03-G05;

EPI-CODES: V07-F02C;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1510U; 1521U ; 1544U ; 1694U ; 1788U ; 1966U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0211 0224 0231 0899 2018 2020 2198 2423 2427 3317 2482 2493 2499

2506 2507 2569 3251 2595 2608 2657 3255 3267 2851

Multipunch Codes: 014 04- 100 231 332 359 398 42- 431 433 44& 466 472 473 477

516 523 53& 532 533 535 540 541 548 57& 597 598 649 688

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989-040145

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1989-068358

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-40878

⑪ Int. Cl.⁴G 03 H 1/02
G 02 B 1/10

識別記号

庁内整理番号

8106-2H
A-8106-2H

⑬ 公開 昭和64年(1989)2月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 反射防止層を有するホログラム

⑮ 特 願 昭62-196274

⑯ 出 願 昭62(1987)8月7日

⑰ 発 明 者	櫛 引 信 男	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	吉 永 曜 子	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	谷 口 尚 郷	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	桑 山 哲 郎	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑱ 出 願 人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑲ 代 理 人	弁理士 吉田 勝 広		

明 細 書

(従来技術)

1. 発明の名称

反射防止層を有するホログラム

2. 特許請求の範囲

(1) ビニルカルバゾール系重合体を主体としてなり、且つ体積位相型ホログラムが記録された記録担体表面に反射防止層を設けたことを特徴とする反射防止層を有するホログラム。

(2) 反射防止層が、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 SiO_2 、 Yb_2O_3 、 Y_2O_3 、 SiN_4 、 Al_2O_3 、 MgO 及び MgF_2 からなる群から選ばれる単独又は複数からなる特許請求の範囲第(1)項に記載の反射防止層を有するホログラム。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はホログラムに関し、更に詳しくは、表面に反射防止層を設けて照明光の反射や散乱によるチラツキ感やゴースト等を改良し、且つ透明性を向上させた体積位相型ホログラムに関する。

ホログラフィーは、レーザーの様に干渉性良好な光波を物体に照射し、その振幅と位相とがその物体の形状に応じて変調され、反射又は透過した光を感光層に受光して記録し、得られたホログラムに、再生光を照射し、光により記録した物体の光学像を再生する技術であり、例えば、立体光学像を平板状のフィルムに観察することができる。

このようなホログラフィーに関する研究の進展に伴ない、現在ではその感光材に対する要求もかなり明確なものとなってきている。ホログラフィーに用い得る感光材としては、漂白処理銀塩、フォトレジスト、サーモプラスチック、重クロム酸ゼラチン、無機ガラス系材料、導電体等多くの材料が知られており、そのホログラフィーに対する適性が更に研究されてきている。

ところで、ホログラフィー技術の進歩に伴ない、実用に耐え得るホログラムの形成が可能となりつつあり、画像自体を楽しんだり、種々の物品

を装飾するために用いたりする等、ホログラムの用途の種々の方面へ拡大されており、それに応じた各種の形態がホログラムにも要求されつつある。

例えば、画像に応じた凹凸を感光層表面に形成し、その凹凸での光の回折を利用して画像を再生する反射タイプのホログラムは、本の表紙として或いは磁気カードの偽造、竊造防止用のマークとして既に利用されている。

(発明が解決しようとしている問題点)

ホログラムは外部から再生光を照射して、感光層中に記録された像を再生し、観察するものであるが、その際必然的に感光層表面で照明光の反射、散乱によるチラツキ感やゴーストが現れ、又、光線の透過率が低下するため、観察者に不快感を与えるという問題がある。しかしながらこれらの問題に対する解決方法は今迄何等提案されなかった。

従って、本発明の目的は上記の様な欠点を解決して視感性及び透明性に優れた体積位相型ホログラムを提供することである。

性、保存安定性、回折効率等の総合面で優れるものとして、ビニルカルバゾール系重合体が好ましい。

このビニルカルバゾール系重合体とは、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールのアルキル置換体、ポリビニルカルバゾールのハロゲン置換誘導体及びこれらを主体とする重合体を云い、所望に応じてその1種以上を用い得る。具体的には、例えば、ポリビニルカルバゾール、3-クロルビニルカルバゾール重合体、3-ブロムビニルカルバゾール重合体、3-ヨードビニルカルバゾール重合体、3-メチルビニルカルバゾール重合体、3-エチルビニルカルバゾール重合体、クロル化ポリビニルカルバゾール、ブロム化ポリビニルカルバゾール等を利用することができる。

中でも未置換のポリビニルカルバゾールは、その入手が容易で、しかも得られるホログラムの性能も特に優れたものであるので、事実上好適である。

ラムを提供することである。

(問題点を解決するための手段)

以上の如き本発明の目的は以下の本発明により達成される。

すなわち、本発明は、ビニルカルバゾール系重合体を主体としてなり、且つ体積位相型ホログラムが記録された記録担体表面に反射防止層を設けたことを特徴とする反射防止層を有するホログラムである。

(作 用)

ホログラムを記録した記録担体の表面に反射防止層を設けることにより、ホログラム像観察時のチラツキ感やゴーストを無くし、且つ透明性を改良して視感性に優れた体積位相型ホログラムが提供される。

(好ましい実施態様)

以下好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

本発明においてホログラム記録担体の主体をなす重合体としては、得られるホログラムの耐湿

ビニルカルバゾール系ポリマーは、例えば、フィルムとした際の強度や柔軟性等の特性の制御のために、必要に応じて、他のモノマーと共重合されていてもよい。そのような用途に用い得る他のモノマーとしては、例えば、上記ビニルカルバゾール類に加えて、酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸、メタアクリル酸のエステル、スチレン及びスチレン誘導体等のラジカル重合による共重合法によって共重合し得るビニル系モノマーを挙げることができる。又、例えば、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-水素化ブタジエン共重合体等の他のポリマーをホログラム像が記録できる範囲でブレンドして用いることもできる。尚、これらは所望の特性が得られるようにその添加割合が選択して用いられる。

このビニルカルバゾール系重合体は沃素化合物によって輻射線に対して活性化された状態でホログラフフィーに用いられる。

この沃素化合物としては、例えば、四沃化炭

素、ヨードホルム、四沃化エチレン、トリヨードエタン、テトラヨードエタン、ペンタヨードエタン、ヘキサヨードエタン等を重合体成分中に共存して可視光波長に対する十分な透度を有する感材層を構成できるものが用いられる。

このような構成のビニルカルバゾール系重合体を用いた感剤層に、560nmまでの可視光に対し透度を示し、そのような波長領域内の適当な波長の物体光と参照光の2光束の可干渉性レーザーによって干渉パターンを露光後、更に溶剤による膨潤及び収縮現象を利用した現像工程を経る方法によって高解像度、高回折効率の体積位相型ホログラムを形成することができる。

尚、本発明に用いる記録担体は、その材質或いは画像の記録方法に限定されず、どのような材質からなり、又、どのような記録方法で形成されたものであってもよい。

本発明では上記で得られたホログラムの少くとも一方の面に反射防止層を形成する。

反射防止層は本発明の目的達成が可能である限

りいずれの材料から形成してもよく、特に限定されないが、特に好適な材料は、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 SiO_2 、 Yb_2O_3 、 Y_2O_3 、 SiN_4 、 Al_2O_3 、 MgO 及び MgF_2 からなる群から選ばれる単独又は複数からなる材料である。特にこれらの材料を組合せて適切な屈折率と膜厚の反射防止層とすることが好ましい。

防止層の形成方法は、例えば、イオンプレーティング、蒸着、スパッタリング等いずれの公知の方法でもよく特に限定されない。又、感材層は基本的には耐熱性に優れているが、上記防止層の形成に際しては感材層を冷却しながら行うことも好ましい。

これらの反射防止層の形成によって視感性が改良されるとともに透明性（透光率）が一般的に約5%以上向上する。

上記反射防止層は、単色表示ホログラムに関しては単層であってもよく、その際、単色光の波長を λ とすると、 $\lambda/4$ であり、その整数倍とする。単色では可能でも多色や金色ホログラムでは

反射光の波長領域を拡大する必要があるが、3層以上の層構成がとられる。この際、 $\lambda/4 - \lambda/2 - \lambda/4$ の三層構成が基本的にはとられるが、第1層と第3層が反射率を零にし、第2層が反射防止帯域を拡大している。反射防止条件を満たす構成であれば特に限定する必要は無いが、フィルムよりも大きな屈折率を有する第1層/第1層よりも大きな屈折率の第2層/空気に近い屈折率の3層の構成となる。単層では、 MgF_2 、 SiO_2 が用いられる。

(効果)

以上の如くして得られた本発明の体積位相型ホログラムは、その表面に形成された反射防止層が、照明光の反射や散乱による画像観察時のチラツキ感やゴーストを無くし、光の利用効率が向上（反射によるロスが低減）し、同時に透明性を向上させるため、視感性に優れたホログラムである。又、このようにして得られたホログラムは、無色で高い透明性を有しており、最大90%に達するムラのない均一な回折効率を有し、更に

3. 500nm以上の高解像力を有している。

(実施例)

以下実施例により、本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

基材としての1.1mmの厚みの白板ガラスの表面に、暗所にてポリ(N-ビニルカルバゾール)2.5g及び四沃化炭素0.2gをモノクロルベンゼン30gに溶解した溶液をスピナー（ミカサスピナー、1H-2）を用いて塗布後乾燥し膜厚約5.0 μ mの記録担体を得た。

得られた感材層の吸光度を分光光度計UVDEC-650（日本分光製）で測定したところ、560nm迄の吸収端を有していた。

この感材層にアルゴンレーザー（514.6nm）を用い、光強度比1:1（両ビームの光強度の和が入射直前で3mW/cm²）の条件でデニッシュの方法に従って所望の物体に対応する画像を記録した。

3 layer +
Gives broader
AR spectral
range
than 1 layer

Single
layer darker

white
sheet glass
substrate

次にアセトン(20℃で2分間)、キシレン(30℃で3分間)及びn-ヘプタン(25℃で3分間)の順で浸漬処理し、乾燥して体積位相ホログラムを得た。このホログラムは、514.5nmの波長の光に対し、約3,000本/mmの空間周波数を有し、回折効率が88%であり、透過率が90%の体積位相型であった。

上記ホログラムの感材面にスパッタリング法によって、 Yb_2O_3 、 TaO_3 及び SiO_2 からなる3層の反射防止層を形成した。それぞれの3層の膜厚はいずれも $\lambda/4$ ($\lambda=514.5\text{nm}$)とした。このホログラムを蛍光灯の下で観察したところ、チラツキ感及びゴーストが無く非常に見易いものであり、又、透過率は95%、回折効率は93%に向上していた。

実施例2

実施例1と同様に1、2層を設定し、第3層に MgF_2 を用いた。透過率は96%であった。

実施例3

実施例1と同様にして、第1層(ThO_2)、

第2層(TiO_2)及び第3層(SiO_2)を形成した。透過率は94%であった。

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 弁理士 吉 田 勝 広

*Coating
relief surface
of hologram
(after development)*